

Beata Kowalska, Łukasz Guz, Anna Musz-Pomorska, Marcin K. Widomski

Próba oceny wpływu rur wodociągowych z tworzyw sztucznych na wybrane właściwości organoleptyczne wody

Występowanie nieakceptowanego przez odbiorców smaku i zapachu wody przeznaczonej do spożycia może powodować negatywne odczucia konsumentów i wywoływać obawy, że woda nie spełnia kryteriów jakości. Odczucia te nie oznaczają, że woda stanowi zagrożenie zdrowia ludzi, powinny jednak stanowić sygnał do przeprowadzenia bardziej szczegółowych badań jej jakości. Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Zdrowia [1], smak i zapach wody powinien być „akceptowalny przez konsumentów i bez nieprawidłowych zmian”. Spośród wielu czynników wpływających na smak i zapach wody należy wymienić związki chemiczne wymywane z materiału przewodu będącego w kontakcie z przepływającą wodą. W ostatnich latach materiałami powszechnie stosowanymi zarówno do budowy sieci, jak i instalacji wodociągowych są materiały polimerowe, głównie polietylen (PE) i poli(chlorek winylu) (PVC). Wpływ tych materiałów na jakość wody jest coraz szerzej opisywany w literaturze [2–7] wskazując, że związki chemiczne migrujące z materiału rur mogą powodować zmianę właściwości organoleptycznych wody, w tym pogorszenie jej smaku i zapachu [8–11]. Do wody przedostają się głównie związki małowcząsteczkowe, wprowadzane do polimeru podczas syntezy i przetwórstwa oraz ich pochodne, a także produkty degradacji samego polimeru [4, 9, 12]. Prowadzone na świecie badania wpływu związków migrujących do wody z materiału rur na jej właściwości organoleptyczne dotyczą głównie polietylenu [4, 10, 13], rzadziej poli(chloru winylu). Według autorów pracy [14], w rurach wykonanych z polietylenu powstaje zapach związany z obecnością grup karbonylowych i alkoholi. Chlorowanie wody nie wpływało na zapach wody pochodzącej z rur wykonanych z PE-HD, podobnie jak obecność chloru lub chloroamin nie zmieniała intensywności zapachu w rurach wykonanych z polietylenu sieciowanego (PEX-b) [9], chociaż niektóre badania wskazują, że wolny chlor maskuje zapach pochodzący z rur polietylenowych [15, 16]. Według doniesień literaturowych [4, 7], rury wytworzone z PVC w mniejszym stopniu wpływały na właściwości organoleptyczne transportowanej wody. W badaniach prowadzonych przez autorów pracy [9] nie wykryto znaczących różnic pomiędzy próbkami wody, które miały kontakt z rurami wykonanymi z PVC a próbkami czystej wody. Związkiem mogącym powodować zapach wody pochodzącej z rur wykonanych z chlorowanego PVC był m.in. 1-3-butadien, cechujący się zapachem podobnym do benzyny.

W niniejszym artykule przeprowadzono badania wpływu materiału nowych rur wykonanych z PE-HD, PEX-b oraz PVC-U na smak i zapach wody będącej z nimi w kontakcie. Badania miały na celu wyznaczenie wartości progowej liczby zapachu (TON – threshold odour number) oraz progowej liczby smaku (TFN – threshold flavour number). Podjęto także próbę powiązania zapachu wody ze związkami chemicznymi oznaczonymi podczas wcześniejszych badań prowadzonych przez autorów.

Materiały i metody badań

Progowa liczba zapachu/smaku wody definiowana jest jako stopień rozcieńczenia próbki badanej wody czystą wodą o tej samej temperaturze, przy którym zapach/smak próbki badanej wody jest niewyczuwalny. Porównania dokonuje się w stosunku do czystej wody (wody porównawczej), pozbawionej zapachu i smaku.

Do badań wpływu tworzyw sztucznych na smak i zapach wody (TON i TFN) zostały wybrane przewody wykonane z trzech materiałów:

- poli(chloru winylu) (PVC-U); rura o średnicy zewnętrznej 33,4 mm × 2,2 mm,
- polietylenu dużej gęstości (PE-HD); rura o średnicy zewnętrznej 32 mm × 2,4 mm,
- polietylenu sieciowanego typu b (PEX-b); rura o średnicy zewnętrznej 28,6 mm × 3,2 mm.

Do badań oraz jako próbkę porównawczą użyto wodę ultraczystą (przygotowaną w Integral 5 Millipore) całkowicie pozbawioną smaku i zapachu, charakteryzującą się następującą jakością: ogólny węgiel organiczny – 3 gC/m³, oporność elektryczna w temperaturze 25°C – 18,2 MΩ, liczba cząstek >0,2 μm – 1 cząstka w 1 dm³. Wodę porównawczą stosowano do badania migracji zanieczyszczeń z przewodów, a także do czyszczenia, płukania, rozcieńczania oraz przetrzymywania próbek przewodów.

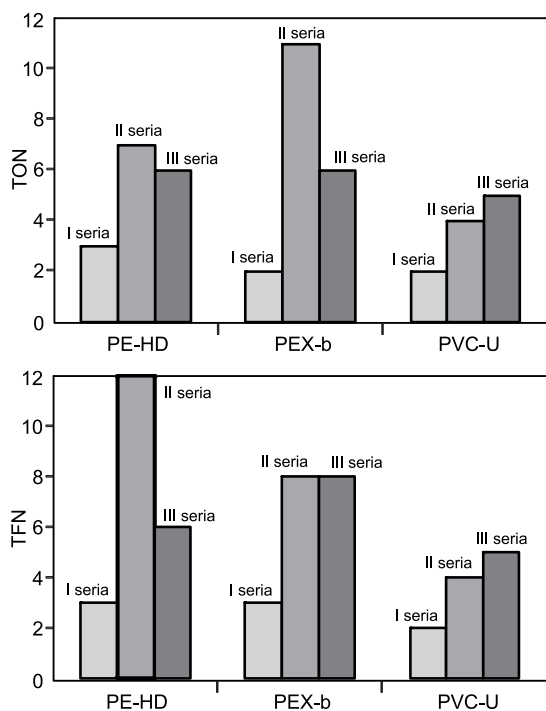
Zastosowana procedura badawcza obejmowała następujące elementy: przemywanie próbek przewodów o ustalonym zgodnie z normą [17] stosunku powierzchni do objętości (A/V) w czasie 1 h, przetrzymywanie próbek w wodzie ultraczystej przez 24 h w temperaturze 23°C, test migracji zanieczyszczeń w czasie 72 h zgodnie z normą [17] (w tych samych warunkach przetrzymywano wodę do badań w celu otrzymania próbki wody porównawczej), rozcieńczanie oraz ocenę wartości liczb progowych TON i TFN metodą pełną, parzystą i wyboru niewymuszonego według normy [18]. Przygotowywano rozcieńczenia wynoszące 1:16, 1:8, 1:4, 1:2 oraz próbki 1:1.

Pomieszczenie laboratoryjne do badań zostało wybrane w taki sposób, aby wyeliminować zakłócenia zapachowe oraz inne czynniki mogące wpływać na ocenę próbek wody. Temperatura podczas oznaczania wartości TON i TFN wynosiła 22°C. Szkło laboratoryjne było przemywane bezzapachowym biodegradowalnym detergentem, kwasem chlorowodorowym (2 mol/dm³) i następnie płukane trzykrotnie wodą ultraczystą.

Wybrany zespół osób oceniających został zapoznany ze specyficznymi zapachami, jakimi można określać próbki wody (słony, słodki, gorzki, kwaśny, gnilny, ziemisty, apteczny, skalny, betonowy, liściasty, plastikowy, ostry itp.). Do szklanego kieliszka przenoszono rozcieńczoną próbkę wody o objętości 100 cm³ po wcześniejszym kontakcie z materiałem danego przewodu, a do drugiego kieliszka wodę odniesienia. Próbki zostały zakodowane i podawane w kolejności od największego stężenia. Jeżeli osoba oceniająca przy kolejnej próbie nie mogła wskazać wyraźnego smaku/zapachu w stosunku do próbki odniesienia, liczbę progową TON/TFN reprezentowała ostatnia próbka, w przypadku której różnica była wyczuwalna. W pierwszej kolejności oceniano zapach próbek, a następnie ich smak. Wartości liczb progowych TON i TFN zostały obliczone jako średnia geometryczna z wyników uzyskanych przez poszczególne osoby w trzech seriach pomiarowych.

Wyniki i dyskusja

Na rysunku 1 zilustrowano wartości liczb progowych zapachu (TON) i smaku (TFN) otrzymanych w trzech seriach pomiarowych. Wartości TON (średnia geometryczna liczb progowych wskazanych przez obserwatorów) ustalone w przypadku przewodów z PE-HD, PEX-b i PVC-U zawierały się odpowiednio w zakresach 3÷7, 2÷11 oraz 2÷5, natomiast wartości TFN wynosiły odpowiednio 3÷12, 3÷8 oraz 2÷5.



Rys. 1. Wartości liczb progowych zapachu (TON) i smaku (TFN) w poszczególnych seriach pomiarowych

Fig. 1. Threshold odor numbers (TON) and threshold flavor numbers (TFN) for particular measurement series

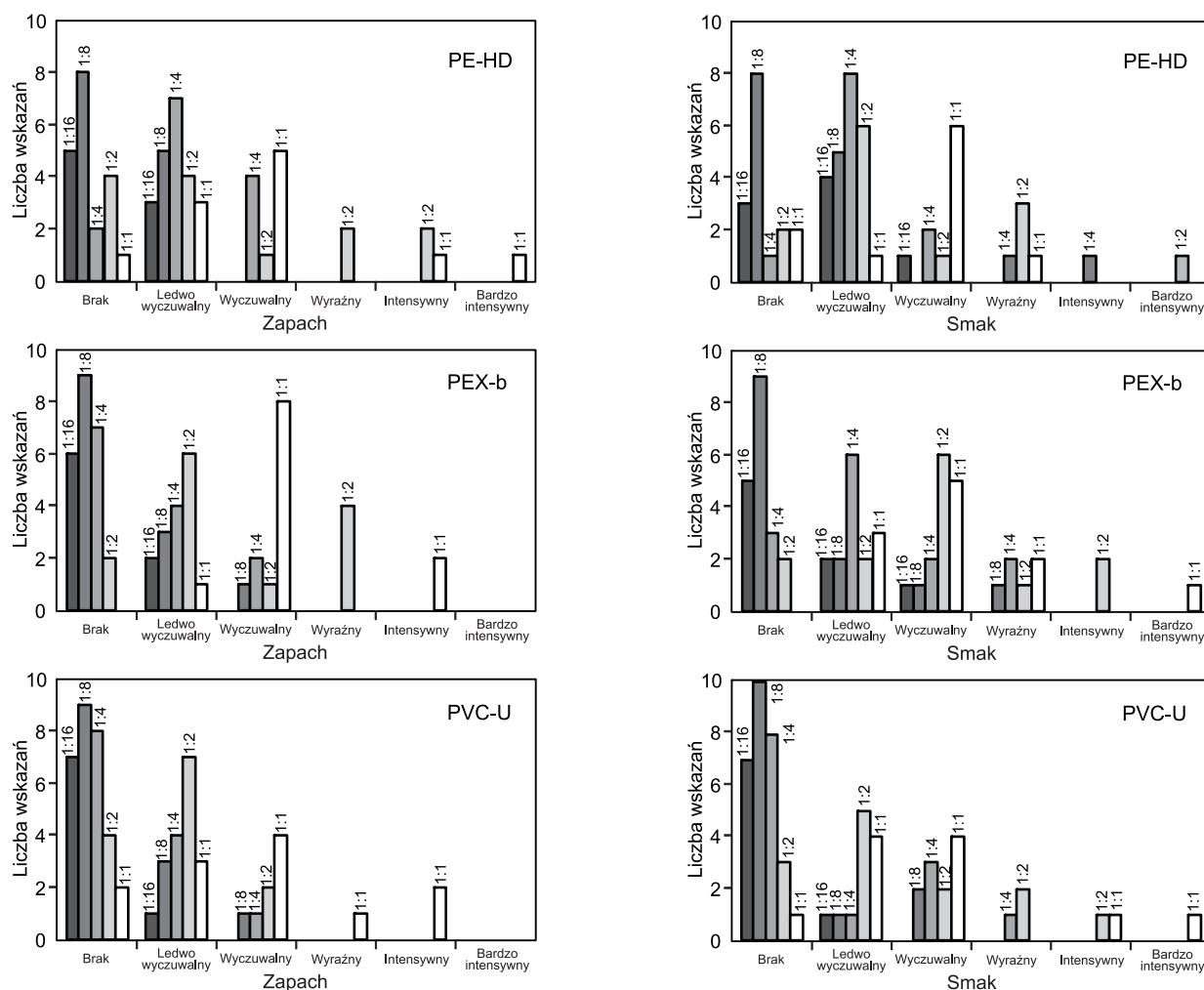
W tabeli 1 zebrano wypadkowe wyniki trzech serii pomiarowych. Wypadkowa liczba progowa zapachu TON w przypadku rur z PE-HD i PEX-b osiągnęła wartość 5, natomiast w przypadku PVC-U wyznaczono wartość mniejszą, wynoszącą 3. Oznaczało to, że przewody wykonane z PE-HD i PEX-b charakteryzowały się większym wpływem na zapach wody niż przewód z PVC-U, gdyż potrzeba było zastosować pięciokrotne rozcieńczenie, aby pozbyć wodę wyczuwalnego zapachu, natomiast w przypadku przewodu z PVC-U zapach wody zanikał po jej trzykrotnym rozcieńczeniu. Wypadkowa wartość liczby progowej smaku (TFN) wynosiła 6 w przypadku PE-HD, 5 – PEX-b oraz 3 – PVC-U. Najsilniejszy wpływ na smak wody miał przewód wykonany z PE-HD, zanikający po sześciokrotnym rozcieńczeniu. Nieco szybciej, po pięciokrotnym rozcieńczeniu, zanikał smak wody po kontakcie z PEX-b. Smak wody po przetrzymywaniu próbek z PVC-U zanikał analogicznie jak zapach, po trzykrotnym rozcieńczeniu.

Tabela 1. Uzyskane wartości liczb progowych TON i TFN
Table 1. TON and TFN values received

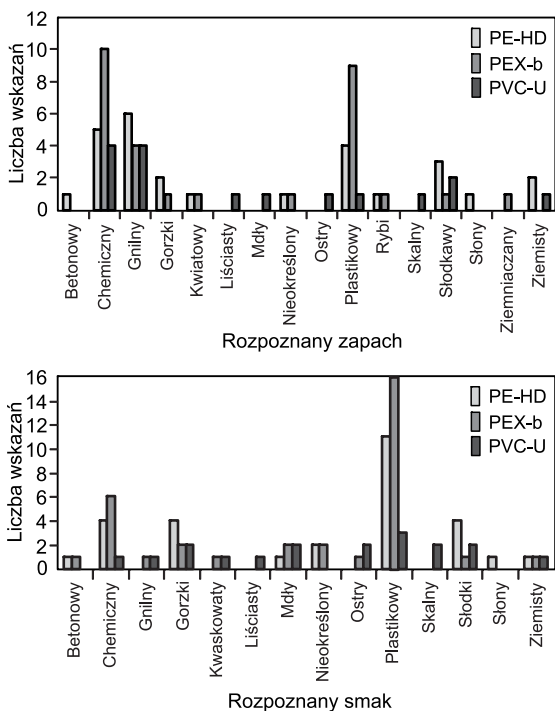
Liczba progowa	Tworzywo	Średnia geometryczna	Odchylenie standardowe
TON	PE-HD	5	5,4
	PEX-b		5,6
	PVC-U	3	4,2
TFN	PE-HD	6	6,2
	PEX-b	5	5,3
	PVC-U	3	4,0

Rysunek 2 zawiera zestawienie rozpoznanych przez osoby oceniające intensywności zapachów i smaków we wszystkich seriach badawczych i wszystkich zastosowanych rozcieńczeniach. Intensywne i bardzo intensywne zapachy i smaki oceniający odnotowywali wyłącznie w rozcieńczeniach 1:1 i 1:2. Wyjątkiem była jednorazowa obserwacja intensywnego smaku wody po kontakcie z PE-HD w rozcieńczeniu 1:4. Wyniki badań wykazały, że wyższe wartości zapachu i smaku (wyczuwalny, wyraźny, intensywny i bardzo intensywny) zdecydowanie częściej stwierdzano w przypadku wody po kontakcie z PE-HD i PEX-b niż wody kontaktującej się z PVC-U. Liczbę wskazań różnych rodzajów zapachu i smaku rozpoznanych przez obserwatorów we wszystkich seriach badawczych, niezależnie od zastosowanego rozcieńczenia próbki wody, przedstawiono na rysunku 3. Wykazano, że najczęściej rozpoznawanymi rodzajami zapachu wody były chemiczny, plastikowy i gnilny, natomiast najczęściej wskazywane rodzaje smaku to plastikowy i chemiczny. Ponownie największą liczbę wskazań określonego i możliwego do zidentyfikowania rodzaju zapachu i smaku zaobserwowano w przypadku wody kontaktującej się z przewodami wykonanymi z polietyleny, tj. PE-HD i PEX-b.

Podjęto także próbę powiązania rozpoznanych rodzajów smaku i zapachu wody z powodującymi je związkami chemicznymi. Oznaczenia ilościowe związków chemicznych migrujących z badanych rur do wody zostały przeprowadzone z wykorzystaniem chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrometrem mas (GC-MS) we wcześniejszych badaniach i opisane szczegółowo w publikacjach [5, 19]. Zidentyfikowane związki zostały powiązane ze smakiem i zapachem wody na podstawie danych literaturowych i zestawione w tabeli 2.



Rys. 2. Intensywność zapachu i smaku wody przy różnych rozcieńczeniach próbek
 Fig. 2. Odor and flavor intensity for various sample dilutions



Rys. 3. Liczba wskazań rodzajów smaku i zapachu wody we wszystkich seriach pomiarowych
 Fig. 3. Number of recognized types of odors and flavors for all measurement series

Tabela 2. Zidentyfikowane związki chemiczne powodujące określony smak/zapach wody
 Table 2. Chemical compounds identified to cause the particular odor/flavor of water

Związek organiczny	Smak/zapach	PE-HD	PEX-b	Literatura
Fenol	słodko-smolisty		nie	[20]
Toluen	chemiczny (klej)	tak		[21, 13]
Styren	kwaśny		tak	[11, 21, 22]
BHT	spalony ostry			[23]
MTBE	gorzki	nie		[15, 24]
Naftalen	chemiczny (naftalina)	tak	nie	[21]
Benzen	stęchły gnilny		tak	[21]

BHT – butylowany hydroksytoluen
 MTBE – eter tert-butyloowo-metylowy

Wnioski

◆ Przeprowadzone badania rodzaju i intensywności zapachu i smaku wody wykazały wyraźny wpływ materiału przewodu polimerowego na jakość wody, w której przetrzymywano próbki materiałów.

♦ Najsilniejszy wpływ zarówno na zapach, jak i na smak wody, wyrażający się wartościami liczb progowych TON i TFN, miał PE-HD, zaś najmniejszy – PVC-U.

♦ Najczęściej rozpoznane rodzaje zapachu (chemiczny, plastikowy i gnilny) i smaku (plastikowy i chemiczny) wody wiązano z przewodami wykonanymi z PE-HD i PEX-b.

♦ Przedstawiona prosta metoda określania wartości liczb progowych (TON i TFN) może być stosowana jako ocena wstępna, przed dalszymi badaniami wpływu materiału rur wodociągowych na jakość przesyłanej wody.

LITERATURA

1. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 13 listopada 2015 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dziennik Ustaw z 27 listopada 2015 r., poz. 1989.
2. K. VILLBERG, A. VEIJANEN, I. GUSTAFSSON, K. WICKSTROM: Analysis of odour and taste problems in high-density polyethylene. *Journal of Chromatography A* 1997, Vol. 791, pp. 213–219.
3. S. RIGAL, J. DANJOU: Tastes and odors in drinking water distribution systems related to the use of synthetic materials. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, pp. 203–208.
4. I. SKJEVRAK, A. DUE, K.O. GJERSTAD, H. HERIKSTAD: Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research* 2003, Vol. 37, pp. 1912–1920.
5. B. KOWALSKA, D. KOWALSKI, A. ROŻEJ: Organic compounds migrating from plastic pipes. *Journal of Water Supply: R & T – AQUA* 2011, Vol. 60, No. 3, pp. 137–146.
6. K.M. KELLEY, A.C. STENSON, R. DEY, A.J. WHELTON: Release of drinking water contaminants and odor impacts caused by green building cross-linked polyethylene (PEX) plumbing system. *Water Research* 2014, Vol. 67, pp. 19–32.
7. L. ZHANG, S. LIU: Investigation of organic compounds migration from polymeric pipes into drinking water under long retention times. *Procedia Engineering* 2014, Vol. 70, pp. 1753–1761.
8. D. BROCCA, E. ARVIN, H. MOSBÆK: Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipes into drinking water. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 15, pp. 3675–3680.
9. T.H. HEIM, A.M. DIETRICH: Sensory aspects and water quality impacts of chlorinated and chloraminated drinking water in contact with HDPE and cPVC pipe. *Water Research* 2007, Vol. 41, pp. 757–764.
10. P. TOMBOULIAN, L. SCHWEITZER, K. MULLIN, J. WILSON, D. KHIARI: Materials used in drinking water distribution systems: contribution to taste-and-odor. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, pp. 219–226.
11. H.R. ROGERS, M.W. NORRIS, H.A. JAMES: Effects of materials of construction on tastes and odors in drinking water. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2004, Vol. 3, pp. 23–32.
12. M. MARCHELAN, J. MORRAN: Tastes associated with products in contact with drinking water. *Water Science and Technology* 2004, Vol. 49, pp. 227–231.
13. K. VILLBERG, A. VEIJANEN, I. GUSTAFSSON, K. WICKSTROM: Analysis of odour and taste problems in high-density polyethylene. *Journal of Chromatography A* 1997, Vol. 791, pp. 213–219.
14. T. ANDERSSON, M.H. HOLMGREN, T. NIELSEN, B. WESSLÉN: Degradation of low off-flavor compounds in extruded films of stabilized LDPE. *Journal of Applied Polymer Science* 2005, Vol. 95, pp. 583–595.
15. M. DURAND, A.M. DIETRICH: Contributions of silane crosslinked PEX pipe to chemical/solvent odors in drinking water. *Water Science and Technology* 2007, Vol. 55, No. 5, pp. 153–160.
16. A. BRUCHET, J. DUGUET, I.H. SUFFET: The role of oxidants and disinfectants on the removal, masking, and generation of tastes and odors. *Reviews in Environmental Science and Technology* 2004, Vol. 3, pp. 33–41.
17. PN-EN 1420-1:2003. Wpływ materiałów organicznych na wodę przeznaczoną do spożycia przez ludzi – Określenie zapachu i posmaku wody w rurociągach – Część 1: Metoda badania.
18. PN-EN 1622:2003. Jakość wody – Oznaczanie liczby progowej zapachu (TON) i liczby progowej smaku (TFN).
19. B. KOWALSKA, D. KOWALSKI: Zmiany jakości wody w instalacji badawczej wykonanej z polietylenu sieciowanego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna* 2012, vol. 87, nr 9, ss. 369–374.
20. T. HEIM, A.M. DIETRICH: Sensory aspects of drinking water in contact with epoxy lined copper pipe. *Water Science and Technology* 2007, Vol. 55, No. 5, pp. 161–168.
21. W.F. YOUNG, H. HORTH, R. CRANE, T. OGDEN, M. ARNOTT: Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 2, pp. 331–340.
22. S. RIGAL, J. DANJOU: Tastes and odors in drinking water distribution systems related to the use of synthetic materials. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, pp. 203–208.
23. C. ANSELME, K. N'GUYEN, A. BRUCHET, J. MALLEVIALLE: Can polyethylene pipes impact odors in drinking water? *Environmental Technology Letters* 1985, Vol. 6, pp. 477–488.
24. H.R. ROGERS: Factors causing off-taste in waters, and methods and practices for the removal of off-taste and its causes. Final Report to the Department of the Environment, Transport and the Regions. Report No. DETR/DWI 5008/1, 2001.

Kowalska, B., Guz, L., Musz-Pomorska, A., Widomski, M.K. An Attempt at Evaluation of Impact of Plastic Water Supply Pipelines on Selected Organoleptic Properties of Water. *Ochrona Środowiska* 2016, Vol. 38, No. 1, pp. 53–56.

Abstract: Migration of organic substrates from polymer pipelines to tap water may result in deterioration of organoleptic water properties, especially its odor and flavor. The aim of the presented studies was to determine the threshold odor number (TON) and threshold flavor number (TFN) for water after its contact with plastic water supply pipelines. Unplasticized polyvinyl chloride PVC-U (33.4 mm × 2.2 mm), high density polyethylene PE-HD (32 mm × 2.4 mm) and cross-linked polyethylene PEX-b (28.6 mm × 3.2 mm) were selected for studies. The analysis procedure covered pipe sample flushing with ultra pure water

for 1 hour, sample storage in ultra pure water for 24 hours at 23°C, test for contaminant migration within 72 h (according to EN 1420-1:1999), dilution, and TON and TFN assessment by the complete and even method of the unforced choice (according to EN 1622:2006). The odor and flavor testing team consisted of 5 individuals, the measurements were repeated 3 times. The average calculated TON was in the range of 3–5 while TFN – 3–6. The highest value was observed for PE-HD and the lowest for PVC-U. Our studies demonstrated that PE-HD had the highest influence on organoleptic properties of water among the analyzed polymer materials, while the lowest influence was observed for PVC-U.

Keywords: Tap water quality, polyethylene, poly(vinyl chloride), threshold odor number (TON), threshold flavor number (TFN).